

Wageningen UR Livestock Research

Partner in livestock innovations



Rapport 626

Mineralenconcentraten uit dierlijke mest

Monitoring 2011

Augustus 2012



LIVESTOCK RESEARCH
WAGENINGEN UR



Deze studie werd uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie en gefinancierd door het productschap Vee en Vlees, het Ministerie van EL&I en het Ministerie van I&M.

Colofon

Uitgever

Wageningen UR Livestock Research
Postbus 65, 8200 AB Lelystad
Telefoon 0320 - 238238
Fax 0320 - 238050
E-mail info.livestockresearch@wur.nl
Internet <http://www.livestockresearch.wur.nl>

Redactie

Communication Services

Copyright

© Wageningen UR Livestock Research, onderdeel van Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek, 2012

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

Aansprakelijkheid

Wageningen UR Livestock Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Wageningen UR Livestock Research en Central Veterinary Institute, beiden onderdeel van Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek vormen samen met het Departement Dierwetenschappen van Wageningen University de Animal Sciences Group van Wageningen UR (University & Research centre).

Losse nummers zijn te verkrijgen via de website.



De certificering volgens ISO 9001 door DNV onderstreept ons kwaliteitsniveau. Op al onze onderzoeksopdrachten zijn de Algemene Voorwaarden van de Animal Sciences Group van toepassing. Deze zijn gedeponeerd bij de Arrondissementsrechtbank Zwolle.

Abstract

In 2011 6 pilot production plants of mineral concentrates from animal manure were monitored, with the aim of gathering additional data on the chemical composition of the raw slurry and the end products. Beside that a literature review was executed to reveal the biological degradability of polyacrylamides which are used as additives in the production process. Furthermore two ways to upgrade the mineral concentrate were investigated.

Keywords

Animal slurry, treatment, separation, flocculation, membrane filtration, reverse osmosis, ultra filtration, flotation, centrifuge, belt press, screw press

Referaat

ISSN 1570 - 8616

Auteur(s)

P. Hoeksma
F.E. de Buissonjé

Titel

Mineralenconcentraten uit dierlijke mest

Rapport 626

Samenvatting

In 2011 werd een monitoring uitgevoerd bij 6 pilot installatie voor de productie van mineralenconcentraten uit dierlijke mest, met het doel om aanvullende data te verzamelen van de samenstelling van de ruwe mest en de eindproducten. Daarnaast werd een literatuurstudie uitgevoerd naar de biologische afbreekbaarheid van polyacrylamides die worden gebruikt bij het productieproces. Bovendien werden twee manieren onderzocht om de kwaliteit van mineralenconcentraat te verbeteren.

Trefwoorden

Mestverwerking, mineralenconcentraat, omgekeerde osmose, ultra filtratie, flotatie, centrifuge, zeefbandpers, vijzelpers, dikke fractie, dunne fractie, permeaat

Rapport 626

P. Hoeksma

F.E. de Buissonjé

Mineralenconcentraten uit dierlijke mest

Mineral Concentrates from animal slurry

Augustus 2012

Samenvatting

In 2009 en 2010 heeft het landbouwbedrijfsleven, het ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie en het ministerie van Infrastructuur en Milieu in de pilot mineralenconcentraten onderzoek laten uitvoeren naar de landbouwkundige, economische en milieukundige effecten van de productie en het gebruik van mineralenconcentraat ter vervanging van kunstmest. Het onderzoek betrof onder andere het monitoren van de 8 deelnemende pilotinstallaties met het doel de chemische samenstelling van tussenproducten en eindproducten vast te stellen. In 2011 werd de monitoring vervolgd bij 6 pilotbedrijven, met het doel aanvullende gegevens te verzamelen over de chemische samenstelling van de verwerkte mest en de eindproducten. Daarnaast werd een literatuurstudie gedaan naar de natuurlijke afbreekbaarheid van polyacrylamides. Tevens werden twee manieren verkend om het mineralenconcentraat te upgraden, de eerste door het concentraat in te dampen met behulp van stallucht en de tweede door de stikstof uit het concentraat te filteren en te concentreren tot een vloeistof met een hoog N-gehalte d.m.v. trans-membraan-chemosorptie (TMCS).

De aanvullende gegevens van de pilotinstallaties werden verkregen door 4 maal de ingaande mest en de eindproducten te bemonsteren en te analyseren op de droge stof, organische stof, hoofdelementen en secundaire nutriënten. Bovendien werd een analyse uitgevoerd op de aanwezigheid van vluchtige vetzuren in mineralenconcentraten.

Twee pilotinstallaties werden in 2011 gekenmerkt door een onregelmatig procesverloop, wat werd veroorzaakt door technische storingen en revisiewerkzaamheden. Hierdoor konden van deze installaties geen representatieve meetgegevens worden verkregen.

De pilotbedrijven verwerkten alle varkensdrijfmest; drie uitsluitend mest van vleesvarkens en één van vleesvarkens en zeugen. Het verwerkingsproces bestond uit drie stappen: (1) scheiding van de ruwe mest d.m.v. zeefbandpers of vijzelpers, (2) zuivering van de dunne fractie d.m.v. flotatie en (3) concentratie van de mineralen d.m.v. omgekeerde osmose.

De gemiddelde gehalten in de RO-concentraten aan stikstof en kalium bedroegen in 2011 8,1 en 8,0 g/kg, tegenover 7,1 en 7,6 g/kg in de periode 2009/2010. De gehalten aan N-totaal en N-NH₄ vertoonden over de periode 2009 – 2011 een licht stijgende lijn, terwijl de gehalten aan organische stof en P een licht dalende lijn lieten zien. Er was dus een kwaliteitsverbetering van het mineralenconcentraat waar te nemen in de afgelopen drie jaar.

De koolstof/stikstofverhouding van de RO-concentraten bedroeg 7,5 – 8,5. Bij deze verhoudingen kunnen denitrificatieprocessen in de bodem met een redelijke snelheid verlopen. Een deel van de koolstof in RO-concentraten kwam voor in de vorm van gemakkelijk afbreekbare vluchtige vetzuren. Om N-verlies door denitrificatie na toediening van mineralenconcentraat in de bodem te voorkomen dient gestreefd te worden naar een zo laag mogelijk koolstofgehalte. Definitieve kwaliteitseisen voor mineralenconcentraten zullen nog vastgesteld (gekozen) moeten worden.

De testen met het indampen van RO-concentraat door middel van verneveling in stallucht hebben geen positief resultaat opgeleverd. Het kostenvoordeel van de haalbare volumereductie wegen niet op tegen de kosten van de technische voorzieningen en de energiebehoefte voor de verneveling. Het gebruik van RO-concentraat als waswater in een luchtwasser biedt mogelijk meer perspectief.

Uit testen met een TMCS-proefopstelling bleek ammoniak selectief uit RO-concentraat gefilterd te kunnen worden, waarbij een N-concentraat werd geproduceerd met een N-gehalte van maximaal 50 g/kg. Aangetoond moet worden of de TMCS-techniek ook geschikt is om in een continu proces ingezet te worden en wat de operationele kosten zijn.

Summary

In 2009 and 2010 the agricultural, economic and environmental effects of the production and use of mineral concentrates, produced from animal slurry, were studied. Part of the study was the monitoring of the 8 participating pilot production plants to assess the chemical composition of the half products and the end products of the process. In 2011 the monitoring was continued at 6 pilot plants with the aim of gathering additional data on the chemical composition of the raw slurry and the end products. Beside that a literature review was executed to reveal the biological degradability of polyacrylamides which are used as additives in the production process. Furthermore two ways to upgrade the mineral concentrate were investigated, the first one being a further concentration by using outlet ventilation air from the stable, the second one being a filtration process using trans-membrane-chemo-sorption (TMCS).

Additional data from the pilot plants were generated by collecting samples of the raw slurry and the end products. Samples were analysed on dry matter, volatile solids, main nutrients (N, P and K) and secondary nutrients. Also volatile fatty acids in mineral concentrates were analysed.

The production process of two pilot plants in 2011 were unstable which was due to technical problems and revision activities. Therefore, no representative data from these two pilot plants could be collected.

The raw material of the 4 remaining pilot plants was pig slurry, 3 slurries from fattening pigs only and one mixture of fattening and sow slurry.

The production process included 3 steps: (1) solid/liquid separation of the raw slurry using a belt press or a screw press, (2) clearing of the liquid fraction by means of air flotation and (3) concentration of the minerals by means of reverse osmosis.

The average concentrations of N and K in the mineral concentrates were 8.1 and 8.0 g/kg in 2011, whereas they were 7.1 and 7.6 g/kg in the period 2009/2010. De concentrations of N-total and N-NH₄ showed a small increase in the period 2009 to 2011, whereas the concentrations of P and volatile solids showed a small decrease. These results indicate that the quality of the mineral concentrate improved over the past three years.

The C/N ratio of the mineral concentrates amounted to 7.5 – 8.5. At these ratio's denitrification processes in the soil may occur. Part of the volatile solids in the mineral concentrates appeared as volatile fatty acids. To prevent nitrogen loss because of denitrification after application of mineral concentrates into the soil, the concentration of C should be as low as possible. Definite quality demands of mineral concentrates have to be determined yet.

The tests on upgrading the quality of mineral concentrates by means of evaporation with ventilation air from the pig stable did not lead to positive results. The profits from volume reduction and the higher concentrations of valuable components did not countervail against investment costs and energy demand. The use of mineral concentrate as wash water in an air scrubber may offer more prospects.

The tests with a TMCS test set-up showed that ammonia can be selectively filtered from the mineral concentrate resulting in a N-concentrate containing up to 50 g/kg N. It has to be demonstrated if TMCS is a technology that can be used in a continuous process and what will be the operational costs.

Samenvatting

Summary

1	Inleiding	1
2	Materiaal en methoden	3
2.1	Monitoring	3
2.1.1	Pilotbedrijven	3
2.1.2	Meetprogramma.....	3
2.1.3	Analysemethoden	4
2.1.4	Bemonstering.....	5
2.1.5	Verwerking van meetgegevens	5
2.2	Indampen met stallucht.....	5
2.3	Toepassen van transmembraanchemosorptie (TMCS)	5
3	Resultaten.....	7
3.1	Monitoring	7
3.1.1	Ingaande mest	7
3.1.2	Dikke fractie	7
3.1.3	RO-concentraat.....	8
3.1.4	RO-permeaat	13
3.1.5	Massa verdeling.....	13
3.2	Indampen met stallucht.....	14
3.4	Polyacrylamide.....	16
4	Discussie	19
5	Conclusies	21

Literatuur

1 Inleiding

Verwerking van dierlijke mest wordt, naast voermaatregelen en export van mest, gezien als mogelijkheid om de druk op de mestmarkt in Nederland te verlichten. Een van de mogelijkheden is dat mest wordt gescheiden en dat het mineralenconcentraat, dat ontstaat uit omgekeerde osmose van de dunne fractie, kan worden gebruikt als kunstmestvervanger.

Het landbouwbedrijfsleven, het ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie en het ministerie van Infrastructuur en Milieu hebben gedurende 2009 en 2010, met instemming van de Europese Commissie, in een aantal pilots de landbouwkundige, economische en milieukundige effecten van de productie en gebruik van het mineralenconcentraat ter vervanging van kunstmest onderzocht. Dit past in het streven om tot een verantwoorde afzet van dierlijke meststoffen te komen en het past in het streven om mineralenkringlopen verder te sluiten. De gegevens uit het onderzoek dienen voor het overleg met de Europese Commissie over een eventuele permanente voorziening van gebruik van het mineralenconcentraat als kunstmestvervanger. Dit betekent dat mineralenconcentraat dan bovenop de gebruiksnorm voor dierlijke mest maar binnen de totale gebruiksnorm voor stikstof kan worden toegepast.

Gedurende 2009 en 2010 zijn in het kader van de pilots Mineralenconcentraten een monitoringsprogramma en een aantal studies uitgevoerd met als doel de chemische samenstelling van mineralenconcentraten vast te stellen en inzicht te krijgen in de landbouwkundige werking en milieukundige effecten bij het toepassen als meststof, het economische perspectief en de milieu impact van de productie en het gebruik als kunstmestvervangers. De gegevens uit het onderzoek zijn gebruikt voor toetsing van de mineralenconcentraten aan de Europese regelgeving voor minerale meststoffen (EG-meststof¹) en de nationale regelgeving door toetsing aan het Protocol 'Beoordeling stoffen Meststoffenwet' (van Dijk *et al.*, 2009).

De resultaten van de monitoring laten zien dat mineralenconcentraat beschouwd kan worden als een vloeibare meststof met (ammonium)stikstof en kalium als belangrijkste waardegevendende bestanddelen in gehalten tot ca. 10 g/kg (Hoeksma *et al.*, 2011). Deze gehalten zijn echter te laag om het label EG-meststof te mogen voeren (Ehlert en Hoeksma, 2011). Het concentraat bevat verder geringe hoeveelheden organische stof, fosfor en opgeloste metaalzouten. De samenstelling van het mineralenconcentraat varieerde aanzienlijk tussen de productiebedrijven. Deze variatie was te verklaren door verschillen in de samenstelling van de ruwe mest, in de toegepaste voorbehandelingstechniek en in het procesmanagement.

Uit veldproeven naar de landbouwkundige werking van mineralenconcentraat kwam naar voren dat de stikstofwerkingscoëfficiënt op bouwland en grasland gemiddeld 84% resp. 58% bedroeg ten opzichte van KAS (van Geel *et al.*, 2011a; Middelkoop en Holshof, 2011). De stikstofwerking was vergelijkbaar met die van vloeibare ammoniumnitraat, zowel op bouwland als op grasland. Ehlert en Hoeksma (2011) schatten dat de werkingscoëfficiënt op basis van de samenstelling van mineralenconcentraat ten opzichte van KAS zal variëren van 76-90% op bouwland en van 67-81% op grasland, afhankelijk van de ammoniakemissie. Additioneel onderzoek van van Geel *et al.* (2011b) liet zien dat met de juiste wijze en het juiste tijdstip van toediening met mineralenconcentraat dezelfde stikstofwerking kon worden bereikt als met KAS.

Uit een deskstudie naar de milieukundige effecten van mineralenconcentraat werd de conclusie getrokken dat mineralenconcentraat bij verantwoord landbouwkundig gebruik geen negatieve gevolgen heeft voor het milieu (Ehlert en Hoeksma, 2011). Deze conclusie was gebaseerd op de meetgegevens over de gehalten aan zware metalen en organische microverontreinigingen die door de Meststoffenwet zijn aangegeven. De vraag wat de landbouwkundige en milieukundige effecten zijn van het voorkomen van polymere flocculanten en derivaten daarvan in mineralenconcentraten en in de dikke fractie na scheiding is nog niet volledig beantwoord.

¹ EU (2003) VERORDENING (EG) nr. 2003/2003 VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD van 13 oktober 2003 inzake meststoffen

In 2011 werd de monitoring van de pilotbedrijven vervolgd, waarbij aanvullende gegevens werden verzameld over de samenstelling van de eindproducten. Daarnaast werd een literatuurstudie gedaan naar de natuurlijke afbreekbaarheid van polyacrylamides. Tevens werden twee manieren verkend om het mineralenconcentraat te upgraden, (1) indampen met behulp van stallucht en (2) toepassen van trans-membraan-chemo-sorptie (TMCS). In dit rapport staan de resultaten.

2 Materiaal en methoden

2.1 Monitoring

2.1.1 Pilotbedrijven

In 2011 hebben 6 pilotbedrijven aan de monitoring deelgenomen, de bedrijven A, B, C, D, F en H. De verwerkingsinstallaties van deze bedrijven zijn gedetailleerd beschreven in Hoeksma *et al.* (2011). De belangrijkste kenmerken zijn vermeld in Tabel 1.

Tabel 1 Bedrijfskenmerken van pilots mineralenconcentraat in 2011

	Grondstoffen	Verwerkings-capaciteit* (ton/jaar)	Toegepaste technieken productieproces				Eindproducten
			Voorbehandeling	Mechanische scheiding	Behandeling vloeibare fractie	Omgekeerde osmose	
Bedrijf A	Varkensdrijfmest Pluimveedrijfmest Snijmais Co-producten	67.500	Co-vergisting mesofiel (38-40°C) retentietijd 60 d	Centrifuge Piralisi	Ultra filtratie	Toray, 8" TM 820-370 Opp.: 896 m ² Cap.: 12 m ³ /h Werkdruk: 60 bar	Concentraat UF Concentraat RO Permeaat RO
Bedrijf B	Varkensdrijfmest	50.000	nvt	Zeefbandpers	Flotatie	Hydranautics SWC 4+ Opp.: 1728 m ² Cap.: 17 m ³ /h Werkdruk: 70 bar	Dikke fractie Concentraat RO Permeaat RO (na ionenwisseling)
Bedrijf C	Varkensdrijfmest	25.000	nvt	Zeefbandpers	Flotatie	Hydranautics SWC 4+ Opp.: 648 m ² Cap.: 6 m ³ /h Werkdruk: 60 bar	Dikke fractie Concentraat RO Permeaat RO
Bedrijf D	Varkensdrijfmest	10.000	nvt	Vijzelpers Smicon	Flotatie	Hydranautics SWC 4+ Opp.: 216 m ² Cap.: 2 m ³ /h Werkdruk: 40 bar	Dikke fractie Concentraat RO Permeaat RO
Bedrijf F	Varkensdrijfmest	25.000	nvt	Zeefbandpers	Flotatie	Toray, 8" TM 820-370 Opp.: 672 m ² Cap.: 10 m ³ /h Werkdruk: 60 bar	Dikke fractie Concentraat RO Permeaat RO
Bedrijf H	Rundveedrijfmest Snijmais Co-producten	15.000	Co-vergisting mesofiel (38-40°C) retentietijd 33 d	Centrifuge Westfalia CE 205	Ultra filtratie	FilmTec SW 30-4040 FilmTec BW 30-4040 Opp.: 285 m ² Cap.: 2 m ³ /h Werkdruk: 60 bar	Dikke fractie Concentraat UF Concentraat RO Permeaat RO

2.1.2 Meetprogramma

Het meetprogramma dat als onderdeel van de monitoring werd uitgevoerd diende ter ondersteuning van mogelijke verklaringen voor de landbouwkundige werking en milieu-effecten. Vergeleken met 2009 en 2010 waarin alle processtromen werden bemonsterd en geanalyseerd, was het meetprogramma in 2011 beperkt tot ruwe mest en de eindproducten: dikke fractie, RO-concentraat en RO-permeaat. Het analysepakket werd aangepast; componenten (zware metalen) die in 2009 en 2010 uitsluitend waarden beneden de maximaal toegestane waarden volgens het Uitvoeringsbesluit Meststoffenwet hebben opgeleverd, werden weggelaten. In Tabel 2 is aangegeven welke parameters in 2011 werden gemeten.

Tabel 2 In 2011 gemeten parameters in ruwe mest en eindproducten van de pilotinstallaties.

Droge stof, Ruw as, Org.stof

C-elementair

Hoofdelementen: N-kj, NH₄-N, NO₃-N, P, K
 Secundaire nutriënten: Ca, Mg, Na, Cl, S, SO₄²⁻
 Zuurgraad (pH)
 Geleidbaarheid (EC)
 Vluchtige vetzuren (C2 – C5)

Organische stof, hoofdelementen en secundaire elementen zijn waardegevende bestanddelen van meststoffen. De bepaling van elementair koolstof dient de bepaling van het C/N-quotient. Dit quotiënt geeft uitsluitel over de mate waarin organisch gebonden stikstof in een mineralenconcentraat of een dikke fractie van een dierlijke mest gemineraliseerd kan worden. Chloride heeft vrijwel geen bemestende waarde en kan in hoge concentraties tot gewasschade leiden. De geleidbaarheid is een belangrijke procesparameter bij de aansturing van de installatie. Vluchtige vetzuren werden bepaald om na te kunnen gaan of deze van invloed kunnen zijn geweest op de stikstofwerking van mineralenconcentraten.

De metingen werden eens per kwartaal uitgevoerd.

De installaties van Bedrijf A en H werden in 2011 gekenmerkt door een zeer onregelmatig procesverloop, wat werd veroorzaakt door technische storingen en revisiewerkzaamheden. Hierdoor konden van deze installaties in 2011 geen representatieve meetgegevens worden verkregen.

2.1.3 Analysemethoden

Voor grondstoffen en eindproducten, die volgens de Meststoffenwet als dierlijke mest worden aangemerkt, werden de analysemethoden aangehouden zoals voorgeschreven door Accreditatieprogramma dierlijke mest; samenstelling AP05 (Bijlage H van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet). Tabel 3 geeft een overzicht van de gevolgde normvoorschriften.

Tabel 3 Gevolgde normvoorschriften voor chemische analyses.

Parameter	Normvoorschrift	Omschrijving
Ammonium	NEN 7438: 1998 nl	Dierlijke mest en mestproducten - Bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof - Titrimetrische methode
Ammonium	NEN-ISO 7150-1:2002 en	Water - Bepaling van ammonium – Deel 1: Handmatige spectrometrische methode
Totaal stikstof (Kjeldahl)	NEN 6641: 1983 nl	Slib - Bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl na mineralisatie met seleen
Droge stof + Ruw as	NEN 7432: 1998 nl	Dierlijke mest en mestproducten - Bepaling van de gehalten aan droge stof en organische stof - Gravimetrische methode
pH	NEN 6411: 2006 Ontw nl	Water en slib - Bepaling van de zuurgraad (pH)
Geleidbaarheid	NEN ISO 7888: 1994 en	Water - Bepaling van het elektrisch geleidingsvermogen
Fosfor	NEN 6662	
Natrium + kalium	NEN 6442: 1997 nl	Water - Vlamfotometrische bepaling van het gehalte aan natrium en kalium

Vluchtige vetzuren werden gemeten volgens.....

C-elementair werd gemeten volgens

Organische stof werd berekend als verschil tussen droge stof en ruw as.

De chemische analyses werden uitgevoerd door het AFSG milieulaboratorium van Wageningen-UR.

2.1.4 Bemonstering

Voor bemonstering van de ruwe mest, RO concentraat en RO permeaat werd gebruik gemaakt van bestaande aftapkranen. Hieruit werden monsters van ca. 1 liter afgetapt. Dit gebeurde nadat de kranen enige tijd waren doorgespoeld. Op deze wijze werden monsters verkregen van 'vers product'. De bemonstering van de vaste processtroom (dikke fractie) gebeurde door direct na de scheiding vanaf de transportband ca. één liter mest te verzamelen. Op deze wijze werden monsters verkregen van 'vers product'. De bemonstering werd uitgevoerd door medewerkers van Wageningen UR Livestock Research (WUR-LR).

2.1.5 Verwerking van meetgegevens

De samenstelling van de grondstoffen, processtromen en eindproducten worden per pilotbedrijf beschreven door presentatie van gemiddelden, mediaanwaarden en standaarddeviaties van alle gemeten parameters met uitzondering van organische microverontreinigingen. Vergelijking van de samenstelling van grondstoffen, processtromen en eindproducten tussen bedrijven is uitgevoerd op basis van gehalten aan droge stof, organische stof, N-totaal, N-NH_4^+ , P en K. Regressie- en variantieanalyses zijn uitgevoerd met Genstat 13^{de} editie.

2.2 Indampen met stallucht

Begin 2011 werd op Bedrijf D een proefinstallatie voor het indikken van het mineralenconcentraat met behulp van ventilatielucht uit de stal in combinatie met een luchtwasser getest. Het doel was om met de installatie mineralenconcentraat in de ventilatielucht te versproeien/vernevelen, aldus een hoeveelheid water te verdampen en een deel van de stikstof (NH_3) uit het concentraat te strippen en vervolgens de ventilatielucht te behandelen in een chemische wasser. Dit resulteert in een ingedikt mineralenconcentraat (volumereductie ca. 20%) en spuiwater met een hoger stikstofgehalte of een mengsel van beide.

De test bestond uit het uitproberen van verschillende nozzels voor het verkrijgen van een zo goed mogelijk sproeibeeld.

2.3 Toepassen van transmembraanchemosorptie (TMCS)

Transmembraanchemosorptie (TMCS) is een techniek waarmee ammoniak selectief uit een vloeistof, en dus ook uit mineralenconcentraat, kan worden verwijderd. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een microporeus gasgevulde hollevezelmembraan waardoor ammoniak kan diffunderen. Aan de voedingszijde van het membraan wordt de pH hoog gehouden door toevoeging van loog (pH ca. 10) om de aanwezige ammonium in het concentraat als ammoniak in de gasfase te brengen. Aan de andere zijde van het membraan wordt de pH laag gehouden om de gediffundeerde ammoniak te binden. Het TMCS procédé werd reeds op meerdere mestvloeistoffen getest, met goed resultaat. De vraag was wat TMCS met mineralenconcentraat kan en welke stikstofconcentratie te bereiken is en tegen welke kosten. De werking van TMCS is getest bij verschillende temperaturen. Omdat bij hogere temperatuur minder chemicaliën nodig zijn, kan dit uit kosten oogpunt interessant zijn. Bedrijf G beschikt over een proefinstallatie met een capaciteit van 2,5 m³ per uur. Met deze installatie werd een aantal testen uitgevoerd, op basis waarvan een procestechnologische evaluatie van de TMCS-techniek werd uitgevoerd. De monitoring bestond uit het verzamelen van procesgegevens zoals energie-, zuur- en loogverbruik, het karakteriseren van de eindproducten en een rendementsberekening. Per test werden van de in- en uitgaande vloeistofstromen, te weten input, N-concentraat en permeaat de volgende componenten gemeten: N-totaal, $\text{NH}_4\text{-N}$, P, K, Ca, Mg, Na, SO_4^- , chloride, EC en pH. De input bestond uit mineralenconcentraat afkomstig van Bedrijf F.

3 Resultaten

Alle meetresultaten die in het kader van de monitoring in 2011 zijn verzameld zijn vermeld in Bijlage 1. In dit hoofdstuk worden de resultaten besproken in relatie tot de resultaten in 2009 en 2010.

3.1 Monitoring

3.1.1 Ingaande mest

Tabel 4 geeft de gemiddelde gehalten aan droge stof, organische stof, N-totaal, N-NH₄, P, K en de pH en EC-waarde van de ingaande varkensdrijfmest van de verwerkings-installaties. De bedrijven B, C en F verwerkten hoofdzakelijk vleesvarkensmest. Bedrijf D verwerkte hoofdzakelijk zeugenmest.

Tabel 4 Gemiddelde samenstelling van ruwe mest van de pilotbedrijven B, C, D en F in 2011 (in g/kg).

Bedrijf	B	C	D	F
Aantal metingen	4	4	4	4
Droge stof	83,0	69,4	35,3	66,9
Org. stof	57,9	49,0	20,4	45,9
N-totaal	6,77	6,32	3,23	5,80
N-NH ₄	4,68	4,50	2,33	4,14
P	1,87	1,63	0,99	1,45
K	4,52	4,35	2,38	3,89
pH	7,9	7,8	7,9	7,8
EC	29,5	29,9	23,1	27,8

De gemiddelde samenstelling van de ingaande varkensdrijfmest in 2011 was op de vier bedrijven vergelijkbaar met die in 2009-2010. Het verschil in samenstelling tussen Bedrijf D (vooral zeugenmest) en de andere drie bedrijven (vooral vleesvarkensmest) is duidelijk zichtbaar.

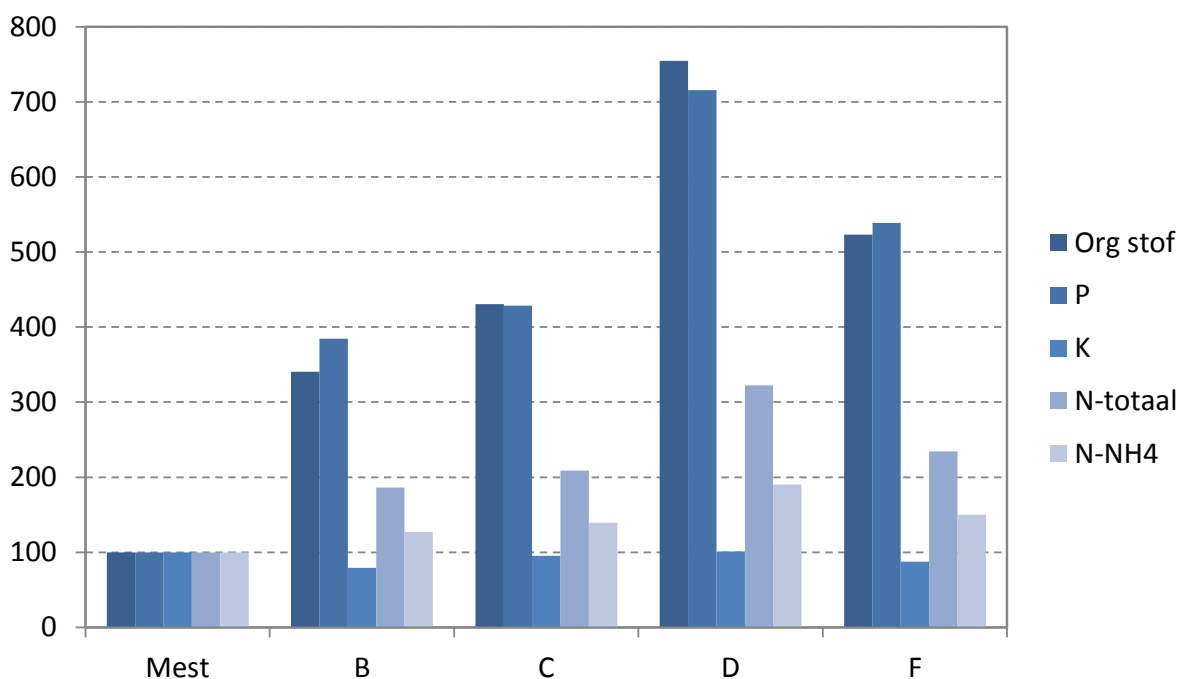
3.1.2 Dikke fractie

Tabel 5 geeft per bedrijf de gemiddelde samenstelling van de vaste fracties na mechanische scheiding van de ingaande varkensdrijfmest met een zeefbandpers (Bedrijven B, C en F) en een vijzelpers (Bedrijf D). Op alle bedrijven werden hulpstoffen in de vorm van vlokmiddelen toegepast.

Tabel 5 Gemiddelde samenstelling van de vaste fracties van de pilotbedrijven na scheiding met een zeefbandpers (B, C en F) en met een vijzelpers (D) in 2011 (in g/kg).

Bedrijf	B	C	D	F
Aantal metingen	4	4	4	4
Droge stof	276	273	230	313
Org. stof	197	211	154	240
N-totaal	12,6	13,2	10,4	13,6
N-NH ₄	5,94	6,26	4,44	6,20
P	7,20	6,97	7,06	7,79
K	3,58	4,14	2,41	3,40
C/N	7,61	7,48	7,70	8,57

De samenstelling van de vaste fracties komt globaal overeen met die in 2009/2010. Op de bedrijven B en C zijn de gehalten aan droge stof en organische stof iets afgenomen en zijn de gehalten aan N, P en K iets toegenomen. De vaste fractie van Bedrijf D bevat in absolute zin de laagste gehalten aan organische stof en nutriënten maar relatief t.o.v. de ingaande mest de hoogste, zoals Figuur 1 laat zien.



Figuur 1 Relatieve samenstelling van de vaste fracties ten opzichte van de ingaande mest (= 100%) na mechanische scheiding met een zeefbandpers (B,C,F) en een vijzelpers (D).

3.1.3 RO-concentraat

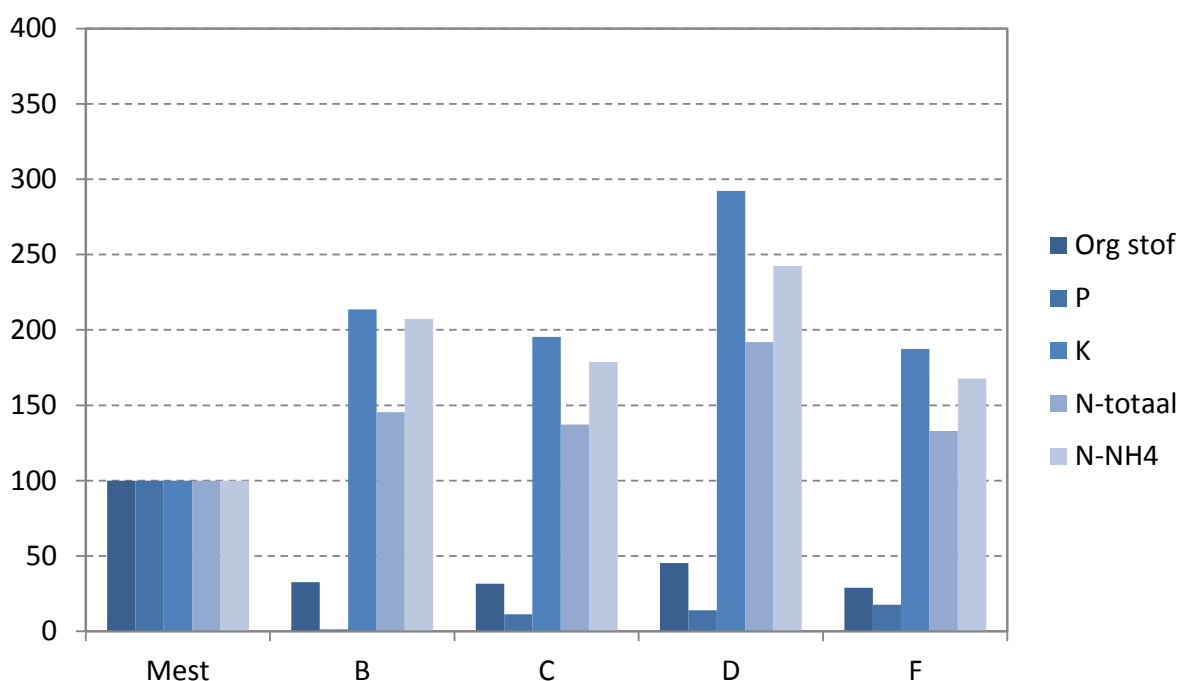
Tabel 6 geeft de gemiddelde samenstelling van het RO-concentraat van de pilotbedrijven B, C, D en F in 2011.

Tabel 6 Gemiddelde, mediaan, standaardafwijking (Stdev) en variatiecoëfficiënt van de gehalten aan droge stof, organische stof, stikstof, ammonium (N-NH₄), fosfor en kalium en de C/N-verhouding in het RO-concentraat van 4 pilotbedrijven in 2011.

	Gemiddelde (g/kg)	Mediaan (g/kg)	Stdev (g/kg)	Var.coëff. ¹ (%)	Aantal
Droge stof	36,9	33,5	9,18	24,9	16
Org. stof	14,0	13,5	3,97	28,3	16
N-totaal	8,15	8,21	1,58	19,4	16
N-NH ₄	7,51	7,37	1,66	22,1	16
P	0,16	0,14	0,11	68,7	16
K	8,02	7,73	1,27	15,9	16
pH	7,96	7,95	0,17	2,13	16
EC	59,8	60,3	7,47	12,5	16
C/N	7,85	7,77	0,42	5,41	16

¹ Variatie-coëfficiënt = Stdev/Gemiddelde*100

Figuur 2 toont de relatieve samenstelling van de RO-concentraten ten opzichte van de ingaande mest.



Figuur 2 Relatieve samenstelling van de RO-concentraten ten opzichte van de ingaande mest (= 100%) na mechanische scheiding met een zeefbandpers (B,C,F) en een vijzelpers (D).

Samenstelling in 2009, 2010 en 2011

Tabel 7 vermeldt de gemiddelde gehalten van de belangrijkste componenten in de RO-concentraten van de pilotbedrijven B, C, D en F in 2009, 2010 en 2011.

Tabel 7 Gemiddelde en standaarddeviatie van de gehalten aan organische stof, N, NH₄-N, P en K (in g/kg) in RO-concentraten 2009, 2010 en 2011.

	2009			2010			2011		
	Aantal	Gem	Stdev	Aantal	Gem	Stdev	Aantal	Gem	Stdev
Org. stof	42	15,2	5,64	29	14,6	4,70	16	14,0	4,15
N-totaal	42	7,22	1,68	29	7,59	1,42	16	8,15	1,58
N-NH ₄	42	6,48	1,43	29	6,82	1,28	16	7,51	1,66
P	42	0,19	0,14	29	0,18	0,13	16	0,16	0,11
K	42	7,60	1,19	29	7,43	0,87	16	8,02	1,27

De gehalten aan N-totaal en N-NH₄ vertonen een licht stijgende lijn, terwijl de gehalten aan organische stof en P een licht dalende lijn laten zien. Er is dus een kwaliteitsverbetering van het mineralenconcentraat te zien in de loop van de observatieperiode.

Variatie tussen bedrijven

Tabel 6 geeft de gemiddelde samenstelling van het RO-concentraat per pilotbedrijf in 2011.

Tabel 6 Gemiddelde gehalten aan organische stof, N-totaal, P en K en de C/N-verhouding in de RO-concentraten van de pilotbedrijven B, C, D en F in 2011 (in g/kg).

Bedrijf	Org. stof	N-totaal	N-NH ₄	P	K	C/N	Aantal
B	18,9	9,84	9,65	0,02	9,71	7,60	4
C	14,7	8,85	7,81	0,26	8,14	7,50	4
D	9,23	6,19	5,65	0,14	6,96	7,72	4
F	13,0	7,72	6,93	0,26	7,28	8,58	4

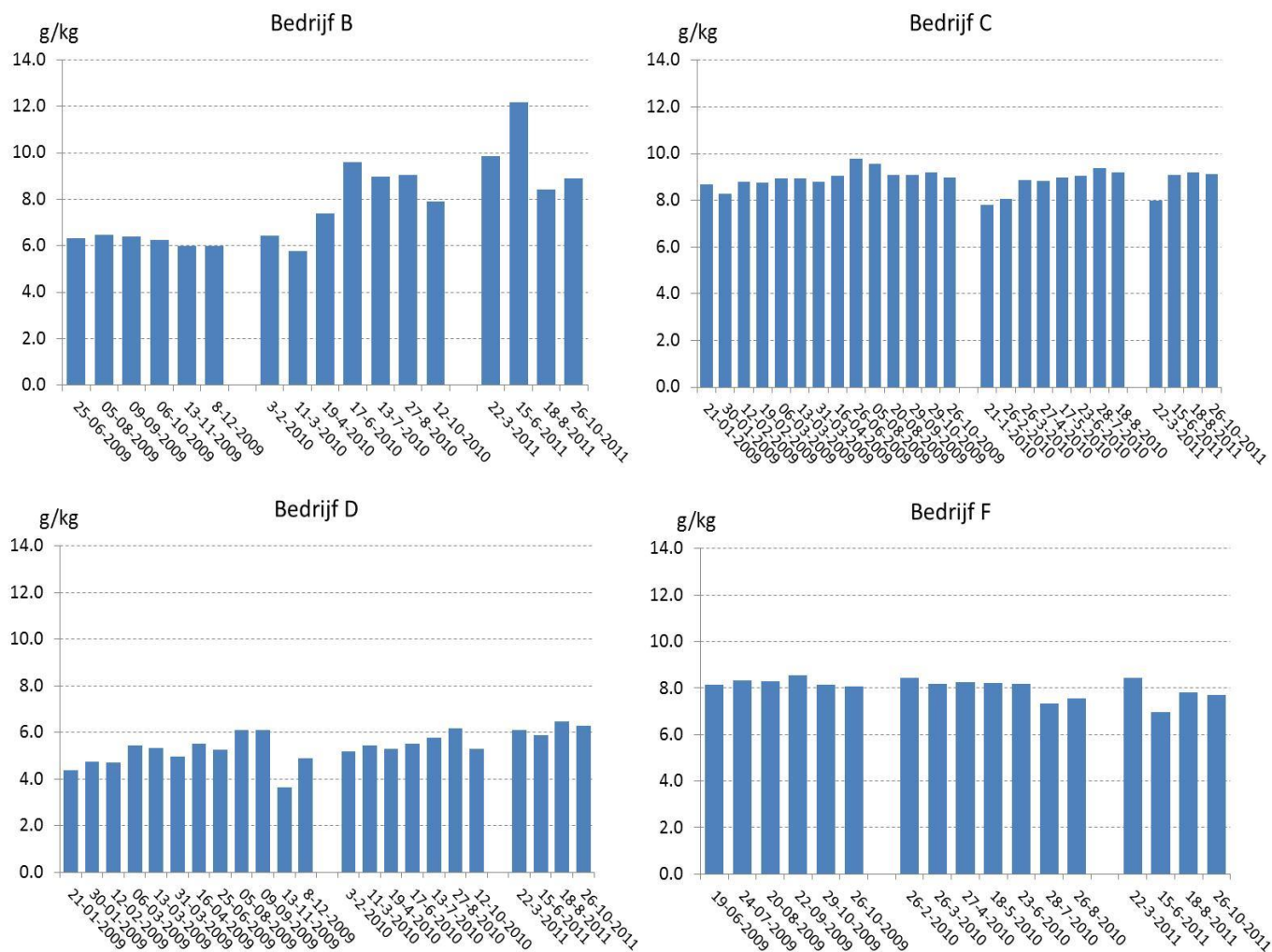
Variatie binnen bedrijven

Tabel 7 vermeldt per pilotbedrijf de gemiddelde samenstelling van het RO-concentraat en de variatie per component.

De variatie in de samenstelling van het RO-concentraat binnen de bedrijven wordt geïllustreerd door Figuur 3, waarin per bedrijf het verloop van het gehalte aan N-totaal in het RO-concentraat in 2009, 2010 en 2011 wordt getoond.

Tabel 7 Gemiddelde, mediaan, standaarddeviatie en variatiecoëfficiënt van de gehalten aan droge stof, organische stof, stikstof, ammonium, fosfor en kalium en de geleidbaarheid en C/N-verhouding van het RO-concentraat per pilotbedrijf.

			Gemiddelde (g/kg)	Mediaan (g/kg)	Stdev (g/kg)	Var.coëff. (%)	Aantal
Bedrijf B	Droge stof	g/kg	50,2	48,7	3,85	7,67	4
	Org. stof	g/kg	18,9	18,7	1,40	7,43	4
	N-totaal	g/kg	9,84	9,37	1,45	14,7	4
	N-NH ₄	g/kg	9,65	9,04	1,43	14,8	4
	P	g/kg	0,02	0,02	0,00	17,9	4
	K	g/kg	9,71	9,51	1,24	12,8	4
	EC	mS/cm	70,0	68,7	5,36	7,65	4
	C/N		7,60	7,67	0,31	4,04	4
Bedrijf C	Droge stof	g/kg	38,9	38,2	3,32	8,53	4
	Org. stof	g/kg	14,7	14,3	1,85	12,6	4
	N-totaal	g/kg	8,85	9,11	0,49	5,54	4
	N-NH ₄	g/kg	7,81	7,66	0,51	6,53	4
	P	g/kg	0,26	0,31	0,10	38,5	4
	K	g/kg	8,14	8,12	0,36	4,42	4
	EC	mS/cm	59,5	61,8	4,24	7,12	4
	C/N		7,50	7,39	0,47	6,26	4
Bedrijf D	Droge stof	g/kg	27,1	27,5	1,15	4,24	4
	Org. stof	g/kg	9,23	9,38	1,20	13,0	4
	N-totaal	g/kg	6,19	6,20	0,22	3,55	4
	N-NH ₄	g/kg	5,65	5,63	0,22	3,89	4
	P	g/kg	0,14	0,13	0,02	14,3	4
	K	g/kg	6,96	6,78	0,47	6,75	4
	EC	mS/cm	52,4	52,4	0,38	0,73	4
	C/N		7,72	7,56	0,51	6,66	4
Bedrijf F	Droge stof	g/kg	31,2	31,3	0,58	1,86	4
	Org. stof	g/kg	13,0	13,1	0,60	4,62	4
	N-totaal	g/kg	7,72	7,74	0,51	6,61	4
	N-NH ₄	g/kg	6,93	6,99	0,42	6,06	4
	P	g/kg	0,26	0,26	0,02	7,69	4
	K	g/kg	7,28	7,21	0,21	2,88	4
	EC	mS/cm	57,5	58,7	3,52	6,12	4
	C/N		8,58	8,47	0,40	4,68	4



Figuur 3 Verloop van het gehalte aan N-totaal in de RO-concentraten van de pilotbedrijven B, C, D en F in 2009, 2010 en 2011.

Gehalten aan vluchtige vetzuren

Tabel 8 vermeldt de gemiddelde gehalten aan vluchtige vetzuren (VVZ) in de RO-concentraten.

Tabel 8 Gemiddelde gehalten aan vluchtige vetzuren in de RO-concentraten van de pilotbedrijven B, C, D en F in 2011 (in g/kg).

	Aantal	C2	C3	i-C4	C4	i-C5	C5	Totaal
B	4	3,77	0,94	0,16	0,08	0,32	0,04	5,31
C	4	4,68	1,41	0,24	0,03	0,39	0,04	6,79
D	4	0,20	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,26
F	4	0,66	0,11	0,02	0,01	0,03	0,01	0,85

De gehalten aan VVZ in de RO-concentraten zijn van dezelfde ordegrrootte als in ruwe varkensdrijfmest. Opvallend is het verschil in gehalten tussen bedrijven B en C enerzijds en D en F anderzijds. Hier is geen duidelijke verklaring voor gevonden. Mogelijk dat op

de laatste twee bedrijven oudere mest is verwerkt dan op de andere twee bedrijven. Tijdens opslag kan door 'koude vergisting' verzuring van de mest optreden.

3.1.4 RO-permeaat

De samenstelling van de RO-permeaten van de bedrijven B, C, D en H in 2011 is vergelijkbaar met die in de periode 2009-2010. Alleen na toepassing van ionenwisseling (bedrijf B) wordt een permeaat verkregen dat geloosd kan worden op het oppervlaktewater.

3.1.5 Massa verdeling

De massaverdeling van de hoofdelementen over de eindproducten is berekend op basis van de massaverhouding tussen de processtromen en de gemeten gehalten in de processtromen. De berekeningsmethode is beschreven in Hoeksma *et al.* (2011). De relatieve massaverdeling van de belangrijkste componenten over de eindproducten is per pilotbedrijf gegeven in Tabel 9.

Tabel 9 Relatieve massaverdeling van droge stof, organische stof, N, P en K over de eindproducten en de massabalans per pilotbedrijf en gemiddeld over de bedrijven (in%).

		DS	OS	N-totaal	N-NH ₄	P	K
	Ruwe mest/digestaat	100	100	100	100	100	100
B	Dikke fractie	87	89	48	33	100	21
	Concentraat RO	21	11	51	73	0	75
	Permeaat RO	0	0	0	0	0	0
	Balans (input-output)	-8	0	1	-6	0	4
C	Dikke fractie	87	95	46	31	94	21
	Concentraat RO	21	12	50	66	4	72
	Permeaat RO	0	0	2	0	0	2
	Balans (input-output)	-8	-7	2	3	2	5
D	Dikke fractie	87	101	43	26	96	14
	Concentraat RO	23	14	58	73	4	88
	Permeaat RO	0	0	3	0	0	2
	Balans (input-output)	-8	-15	-4	1	0	-4
F	Dikke fractie	81	90	40	26	93	15
	Concentraat RO	19	12	53	67	7	75
	Permeaat RO	0	0	1	0	0	1
	Balans (input-output)	0	-2	6	7	0	9
Gem.	Dikke fractie	86	94	44	29	96	18
	Concentraat RO	21	12	53	70	4	78
	Permeaat RO	0	0	2	0	0	1
	Balans (input-output)	-5	-2	6	1	0	3

Tabel 9 laat zien dat de belangrijkste componenten op de vier pilotbedrijven globaal op gelijke wijze over de eindproducten worden verdeeld. De massaverdeling op deze bedrijven is vergelijkbaar met die in 2009 en 2010. Droge stof, organische stof en P komen voor het overgrote deel in de dikke fractie terecht. Op Bedrijf B is P zelfs volledig in de dikke fractie terecht gekomen. Het RO-concentraat bevat gemiddeld 53% N-totaal, 70% N-NH₄ en 78% K van de oorspronkelijke massa en 12% van de oorspronkelijke hoeveelheid organische stof. De massabalansen kloppen op alle bedrijven met uitzondering van Bedrijf D, waar de berekende hoeveelheid organische stof in de output 15% hoger is dan in de input. Mogelijk ligt hier een bemonsteringsfout of een analysefout aan ten grondslag. Het RO-permeaat bevat 1 a 2% van de ingaande stikstof en kalium en geen van de andere componenten (droge stof, organische stof en P).

3.2 Indampen met stallucht

Voor het versproeien van RO-concentraat in de afgevoerde ventilatielucht van de zeugenstal van Bedrijf D werd een aantal typen nozzels getest die normaal voor andere toepassingen worden ingezet. Met geen van de nozzels werden bevredigende resultaten bereikt, óf omdat een ongunstig sproeibeeld werd verkregen, d.w.z. een korte horizontale verspreiding, óf omdat de nozzel snel verstopt raakte. De resultaten van de test worden kwalitatief beschreven in Tabel 10.

Tabel 10 Kwaliteitsbeoordeling van versproeien van RO-concentraat in uitgaande ventilatielucht met verschillende typen nozzels op pilotbedrijf D.

Nozzel	Toepassing	Sproeibeeld	Verstoppingsbestendigheid
1	Luchtwater	--	++
2	Gazonsproeier	0	-
3	Toedienen gewasbeschermingsmiddelen	+	--

In het algemeen geldt: hoe groter de uitstroombiameter van de nozzel, hoe groter de vloeistofdruppel en hoe kleiner de kans op verstopping van de nozzel. Hoe kleiner de vloeistofdruppel hoe groter het contactoppervlak met de lucht en hoe effectiever de verdamping. Verstopping van nozzels, waarmee kleine druppels (nevel) worden verkregen, kan worden voorkomen door de vloeistof toevoer naar de nozzel te ondersteunen met perslucht. Echter, het werken met perslucht brengt te hoge kosten met zich mee. Alleen de energiekosten van het vernevelen van RO-concentraat met ondersteuning van perslucht worden berekend op ca. € 17/m³.

3.3 TMCS

De proefinstallatie

De proefinstallatie bestaat uit de volgende hoofdcomponenten: warmtewisselaar, TMCS-membraan, doseerunits voor loog en zuur. Het proces verloopt als volgt. Het RO-concentraat wordt verwarmd in de warmtewisselaar en vervolgens wordt de pH verhoogd door toevoeging van loog, waardoor het evenwicht ammonium/ammoniak verschuift naar ammoniak. Daarna wordt het mineralenconcentraat over de TMCS-membraan gevoerd met aan de andere zijde van het membraan een sterk geconcentreerd zuur (zwavel-, salpeter- of fosforzuur). Door het TMCS-membraan worden gasvormige componenten zoals ammoniak, overgedragen naar de zure kant van het membraan. De drijvende

kracht hiervoor is het concentratieverschil in de vloeistoffen aan beide zijden van het membraan. Hierbij ontstaan een effluent (met minder stikstof) en een N-concentraat. Dit stikstofconcentraat heeft in voorgaande proeven een stikstofgehalte bereikt van 25 g/kg (als ammoniumsulfaat) tot 50 g/kg (als ammoniumnitraat, waarbij nitraat afkomstig is van het salpeterzuur).

Parameters

De volgende parameters waren instelbaar:

- De pompdruk van beide inputstromen (RO-concentraat en zuur), deze werden gelijk en vrijwel drukloos ingesteld,
- De pH van het ingaande RO-concentraat,
- De temperatuur van het ingaande RO-concentraat.
- Het debiet (flow) van de ingaande hoeveelheid RO-concentraat,
- De zuurdosering en daarmee de geproduceerde hoeveelheid N-concentraat per tijdseenheid,

Door deze parameters te variëren, werd gezocht naar een optimale doorstroming en een optimale overdracht van ammoniak naar het N-concentraat, bij een zo laag mogelijk gebruik van zuur en loog.

Testen

De eerste serie testen (1 t/m 4) werd uitgevoerd met fosforzuur en salpeterzuur. Bij de tweede serie (5 t/m 9), met een nieuwe membraan, werd zwavelzuur gebruikt. Voor het verhogen van de pH van het ingaande RO-concentraat werd natronloog gebruikt.

Bemonstering

Na het membraan werden monsters van het uitgaande RO-concentraat (effluent) en het N-concentraat genomen. Bij Test 3 zijn geen monsters van het N-concentraat en het effluent genomen, omdat deze test leidde tot kristalvorming in het N-concentraat. Bij Test 4 zijn geen monsters genomen omdat membraanschade werd vastgesteld.

Resultaten

Tabel 11 vermeldt de parameterinstellingen en de N-, P- en K-gehalten in het N-concentraat en het effluent van de TMCS-installatie bij de uitgevoerde testen.

Tabel 11 Procesinstellingen en N-, P- en K-gehalten in de eindproducten bij de testen met de TMCS-installatie (in g/kg).

Test	Instellingen proces			Concentraat			Effluent		
	Temp °C	pH _{conc}	Flow l/uur	N g/kg	P g/kg	K g/kg	N g/kg	P g/kg	K g/kg
1	50	9,3	420	33,4	106	< 0,01	4,76	0,35	6,78
2	50	10,4	420	38,1	131	< 0,01	0,78	0,54	7,03
3	32	10,4	?	-	-	-	-	-	-
4	50	?	?	-	-	-	-	-	-
5	50	10,0	600	39,4	0,02	0,02	1,34	0,30	6,62
6	50	10,0	600	40,7	0,02	0,02	1,08	0,26	6,79
7	45	9,0	1000	40,9	0,01	0,02	2,43	0,21	6,84
8	35	9,5	600	51,8	0,01	0,02	3,41	0,23	6,69
9	50	8,5	600	45,4	0,01	0,02	5,37	0,28	7,11

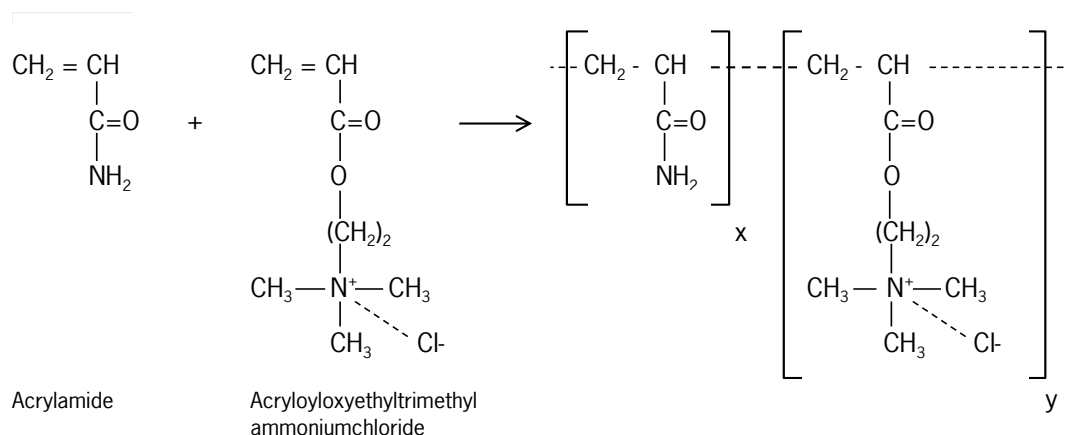
Bij Test 1 en 2 (met fosforzuur) werden heldere concentraten geproduceerd. Bij Test 3 ontstonden kristallen in het overigens heldere concentraat en raakten het membraan en de flowmeters aan de zure kant verstopt. Hierna is gepoogd de TMCS-installatie te reinigen door te spoelen met water. Bij Test 4 kwam RO-concentraat aan de zure kant van het membraan terecht, hetgeen wijst op beschadiging van het membraan. Het membraan werd hierna vervangen door een nieuw exemplaar. Waarschijnlijk hebben de bij Test 3 gevormde kristallen deze beschadiging veroorzaakt. Deze (struviet)kristallen bevatten ca. 85 gN/kg en ca. 200 gP/kg. Bij gebruik van fosforzuur bevatte het gevormde concentraat meer fosfor dan stikstof en moet daarom als een P-meststof worden beschouwd. K is volledig terug te vinden in het effluent. Bij de testen met zwavelzuur werd een maximaal stikstofgehalte in het concentraat bereikt van ca. 50 g N/kg. Bij gebruik van zwavelzuur waren de gehalten aan P en K in het concentraat vrijwel nul. De testen met zwavelzuur (en een nieuw membraan) lieten verder zien dat het N-gehalte in het concentraat sterk wordt bepaald door de temperatuur en de pH van de ingaande vloeistof. Deze parameters bepalen de verhouding tussen ammonium en ammoniak. De massaflow is mede bepalend voor het stikstofverwijderingsrendement van het proces.

Conclusie:

Door RO-concentraat te behandelen met TMCS kan een groot deel van de stikstof uit het RO-concentraat worden afgescheiden en worden geconcentreerd in een N-concentraat, bestaande uit een ammoniumsulfaatoplossing met een N-gehalte van ca. 50 g/kg. P en K worden vrijwel volledig teruggevonden in het effluent. Optimalisatie van het proces, in de zin van het stikstofverwijderingsrendement, de samenstelling van de eindproducten of economie, kan gevonden worden in een combinatie van procestemperatuur (energie behoefte), pH van de ingaande vloeistof (loogverbruik) en het vloeistofdebiet langs het TMCS-membraan (concentraat en zuur).

3.4 Polyacrylamide

Polyacrylamide (PAM) wordt bij mestverwerking toegepast als vlokmiddel met het doel om een efficiënte scheiding van vaste stof en vloeistof tot stand te brengen. Ze worden vaak gebruikt in combinatie met een coagulant, zoals ijzersulfaat. PAM's zijn synthetische polymeren die bestaan uit een aaneenschakeling van acrylamide monomeren en geladen monomeren met een methylchloridegroep. Een mogelijke polymeriseratieroute is aangegeven in Figuur 4.



Figuur 4 Co-polymerisatie van acrylamide en acryloyloxyethyltrimethylammoniumchloride tot een polyacrylamide (Barvenik, 1994).

De polymeren variëren in ketenlengte en ladingsdichtheid. PAM's met een molgewicht van $10^5 - 10^6$ g en een matige ladingsdichtheid (< 40 mol%) zijn het meest effectief bij scheiding van drijfmest (Hjorth *et al.*, 2010).

PAM's ontleen hun flocculerende werking aan de lange ketenstructuur en de positieve ladingen, waaraan kleine negatief geladen mestdeeltjes kunnen binden. Hierdoor ontstaan grotere vlokken die bij mechanische scheiding en flotatie van de vloeistof worden gescheiden. Een PAM wordt doorgaans in poedervorm geleverd en wordt met water aangemaakt (ca. 0,3% oplossing) alvorens het aan de mest wordt toegevoegd (ca. 80 l/m³). Hierbij is het van belang een goede menging met de mest tot stand te brengen. Onvoldoende menging heeft tot gevolg dat de beschikbare positieve ladingen slechts gedeeltelijk met mestdeeltjes worden bezet, waardoor de bindingscapaciteit niet volledig wordt benut.

4 Discussie

Bij aanvang van de monitoring werd gevraagd naar informatie over de C/N-verhouding van de RO-concentraten, omdat deze van invloed is op de mineralisatie- en denitrificatie- snelheid in de bodem. Bij een lage C/N-verhouding verlopen deze processen in het algemeen sneller dan bij een hoge (Velthof *et al.*, 2004). De C/N-verhouding van de RO-concentraten varieerde van 7,5 tot 8,5. Hierbij zijn een redelijk snelle mineralisatie en denitrificatie mogelijk. Een C/N-verhouding van ca. 30 wordt gezien als een kritische waarde, waarboven deze processen vrijwel niet meer plaatsvinden.

Een deel van de organische stof in RO-concentraten bestaat uit vluchtige vetzuren. Dit zijn producten van anaerobe microbiële afbraak van grotere organische structuren (eiwitten). Verschillen in vetzuurgehalten tussen de RO-concentraten van verschillende bedrijven zijn terug te voeren op verschillen in de ruwe mest. Vluchtige vetzuren worden gevormd tijdens opslag van de mest. O.a. opslagduur en temperatuur spelen hierbij een rol. Vluchtige vetzuren zijn gemakkelijk afbreekbare stoffen en vormen een voorname koolstofbron bij microbiologische processen in de bodem, zoals denitrificatie (Velthof *et al.*, 2004).

Het indampen van RO-concentraat door middel van verneveling in stallucht lijkt economisch niet interessant. Een alternatieve manier om gebruik te maken van stallucht is het RO-concentraat toe te passen als 'waswater' in een luchtwasser. Het RO-concentraat wordt hierbij aangezuurd en verspreoid in de wasser in tegenstroom met de stallucht, waarbij ammoniak wordt ingevangen. Hierbij wordt een RO-concentraat verkregen met een hoger N-gehalte, een lagere pH en een kleiner volume dan het oorspronkelijke concentraat. Door de lagere pH zal tijdens het aanwenden van het concentraat minder ammoniakemissie plaatsvinden.

De oriënterende testen met de TMCS-proefinstallatie laten zien dat via trans-membraan-chemo-sorptie ammoniak selectief uit RO-concentraat gefilterd kan worden, waarbij een stikstofconcentraat en een kaliumoplossing worden geproduceerd. Het N-concentraat heeft een hoog N-gehalte, een lage pH en is nagenoeg zuiver, d.w.z. vrij van organische stof en fosfaat, wat het aantrekkelijk maakt als vervanger van kunstmeststikstof op b.v. grasland. Duurtesten dienen uit te wijzen of de TMCS-techniek geschikt is om in een continu proces ingezet te worden, hoeveel onderhoud de techniek vraagt en wat de operationele kosten zijn.

De polyacrylamides die als hulpstof aan het productieproces worden toegevoegd, zal in de vaste fractie terechtkomen en uiteindelijk op het land, al of niet via een extra verwerkingsstap (vergisten, composteren, drogen). PAM's met een laag molgewicht en monomeren (acrylamide) kunnen in de vloeibare fractie terechtkomen, zij het in minimale hoeveelheden. PAM is niet toxisch voor de mens, maar van (mono)acrylamide is vastgesteld dat het neurotoxische eigenschappen bezit (Caulfield *et al.*, 2002). Het is mogelijk dat PAM's een toxische (remmende) werking hebben op biologische processen zoals vergisting (Chang *et al.*, 2001) en wellicht ook processen in de bodem. In dit verband is de vraag relevant wat het lot is van PAM's na toediening aan bodem- en watersystemen. Onderzoek naar de aerobe en anaerobe biologische afbreekbaarheid toont aan dat de lineaire koolstofketen van PAM's niet of nauwelijks natuurlijk worden afgebroken (Grula *et al.*, 1994; Kay-Shoemaker *et al.*, 1998). Onderzoek van Chang *et al.* (2001) laat zien dat aanhangende geladen groepen onder natuurlijke omstandigheden kunnen worden afgescheiden door hydrolyse van de esterbinding en vervolgens volledig anaeroob (niet aeroob) kunnen worden afgebroken. Deze onderzoekers concluderen dat PAM's kunnen dienen als koolstofbron voor micro-organismen. Kay-Shoemaker *et al.* (1998) tonen aan dat PAM's ook kunnen dienen als stikstofbron voor micro-organismen via deaminering. Wen *et al.* (2010) rapporteren het vermogen van enkele *Bacillus* typen, geïsoleerd uit grond afkomstig van een PAM houdend olieveld, om PAM gedeeltelijk af te breken.

De effecten van persistente polymeren in water en bodem zullen vooral afhangen van de mogelijkheden om aan organische structuren zoals enzymen te binden en deze aldus te inactiveren.

De monitoring in 2011 en de twee voorgaande jaren was gericht op het verkrijgen van informatie over de samenstelling van RO-concentraten en andere eindproducten van de pilots in relatie tot de landbouwkundige en milieukundige effecten van het gebruik ervan als meststof. Tot nu toe werd geen aandacht gegeven aan de microbiologische kwaliteit van de mestverwerkingsproducten en de kans op verspreiding van pathogenen. Als Nederland straks op grote schaal mest gaat verwerken, wat te verwachten is na de aangekondigde verplichting om de niet-plaatsbare mest te verwerken, zal het transport van mest en mestproducten toenemen. Daarnaast zal de nieuwe regeling Stimulering

Duurzame Energieproductie (SDE+) kunnen leiden tot een stijging van het aantal installaties voor co-vergisting. Het digestaat van co-vergisting komt direct op de mestmarkt of zal dienen als grondstof in een verwerkingsproces. De verwerking van mest en digestaat zal in de eerste plaats gericht zijn op maximale benutting van de waardevolle bestanddelen (organische stof en nutriënten) en daarnaast op het wegwerken van het overschot aan mineralen, bijvoorbeeld via export. Hierbij zullen diverse organische en minerale eindproducten worden geproduceerd die een toepassing als meststof zullen vinden in de primaire productieketen voor humane en dierlijke voeding. Al met al kunnen we de komende jaren een toename verwachten van het transport en het gebruik van diverse meststoffen van dierlijke en deels niet-dierlijke oorsprong, die al of niet een verwerkingsproces hebben ondergaan. Hieraan kleven gezondheidsrisico's voor mens (o.a. via zoönosen) en dier door verspreiding van bacteriële en virale ziektekiemen. Denk bijvoorbeeld aan vogelgriep, Q-koorts en Ehec/Estec maar ook aan mogelijke contaminatie van drink- en zwemwater. Hoe groot deze risico's zijn is onvoldoende bekend. Het is zinvol om deze risico's in kaart te brengen.

5 Conclusies

De samenstelling van de RO-concentraten, geproduceerd uit varkensmest, verschilde in 2011 niet substantieel van die in 2009/2010. De concentraten van de bedrijven B en D hadden iets hogere N-gehalten, terwijl die van C en F iets lagere N-gehalten lieten zien. Deze bevindingen zijn gebaseerd op 4 metingen per bedrijf.

Bij de koolstof/stikstofverhouding van de RO-concentraten van 7,5 – 8,5 kunnen denitrificatieprocessen in de bodem met een redelijke snelheid verlopen. Een deel van de koolstof in RO-concentraten komt voor in de vorm van gemakkelijk afbreekbare vluchtige vetzuren.

De testen met het indampen van RO-concentraat door middel van verneveling in stallucht hebben geen positief resultaat opgeleverd. Het gebruik van aangezuurd RO-concentraat als waswater in een luchtwasser biedt mogelijk meer perspectief.

Door middel van trans-membraan-chemo-sorptie (TMCS) kan ammoniak selectief uit RO-concentraat worden gefilterd, waarbij een stikstofconcentraat met een hoog N-gehalte (factor 4-5 hoger dan in RO-concentraat) ontstaat en een kaliumoplossing resteert. Aangetoond moet worden of de TMCS-techniek geschikt is om in een continu proces ingezet te worden en wat de operationele kosten zijn.

Literatuur

- Barvenik, F.W. (1994). Polyacrylamide characteristics related to soil applications. *Soil Science* 158 (1994) 235 – 243
- Caulfield, M.J., X. Hao, G.G. Qiao & D.H. Solomon (2003). Degradation of polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. *Polymer* 44 (2003) 1331 – 1337
- Chang, L.L., D.L. Raudenbush & S.K. Dentel (2001). Aerobic and anaerobic biodegradability of a flocculant polymer. *Water Science and Technology* 44 (2001) 461 – 468
- Dijk, van T.A., J.J.M. Driessen, P.A.I. Ehlert, P.H. Hotsma, M.H.M.M. Montforts, S.F. Plessius & O. Oenema (2009). Protocol beoordeling stoffen Meststoffenwet, versie 2.1, Werkdocument 167, Wettelijke Onderzoekstaken Natuur en Milieu, Wageningen, 74 p.
- Ehlert, P.A.I. & P. Hoeksma (2011). Landbouwkundige en milieukundige perspectieven van mineralenconcentraten. Deskstudie in het kader van de pilots mineralenconcentraten. Alterra-rapport 2185, Alterra Wageningen UR, 82 p.
- Geel, van W., W. van den Berg, W. van Dijk & R. Wustman (2011a). Aanvullend onderzoek mineralenconcentraten 2009 - 2010 op bouwland en grasland. Samenvatting van de resultaten uit de veldproeven en bepaling van de stikstofwerking. Praktijkonderzoek Plant & Omgeving, Wageningen. PPO nrs. 32 501 792 00 en 32 501 793 00, 40 p.
- Geel, van W., W. van den Berg, & W. van Dijk (2011b). Stikstofwerking van mineralenconcentraten bij aardappelen. Verslag van veldonderzoek in 2009 en 2010. Praktijkonderzoek Plant & Omgeving, Wageningen. PPO nr. 32 501 316 00, 68 p.
- Gula, M.M., M. Huang & G. Sewell (1994). Interactions of certain polyacrylamides with soil bacteria. *Soil Science* 158 (1994) 291 – 300
- Hjorth, M., K.V. Christensen, M.L. Christensen & S.G. Sommer (2010). Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice: a review. *Agronomy for Sustainable Development* 30 (2010) 153 – 180
- Hoeksma, P., F.E. de Buissonjé, P.A.I. Ehlert & J. H. Horrevorts (2011). Mineralenconcentraten uit dierlijke mest. Monitoring in het kader van de pilots mineralenconcentraten. Wageningen UR Livestock Research, Rapport 481, 58p.
- Kay-Shoemaker, J.L., M.E. Watwood, R.D. Lentz & R.E. Sojka (1997). Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil macroorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil. *Soil Biol. Biochem.* 30 (1998) 1045 – 1052
- Middelkoop, van J.C. & G. Holshof (2011). Stikstofwerking van mineralenconcentraten op grasland. Livestock Research Wageningen UR, Rapport 475, 44 p.
- Velthof, G.L., Beek, C.L. van, Brouwer, F., Burgers, S.L.G.E., Fraters, B., Groenendijk, P., Hack-ten Broeke, M.J.D., Kekem, A.J. van, Oosterom, H.P., Schoumans, O.F., Vries, F. de, Willems, W.J., Zwart, K.B. (2004). Denitrificatie in de zone tussen bouwvoor en het bovenste grondwater in zandgronden. Alterra-rapport 730.1, Alterra Wageningen UR, 91 p.
- Wen, Q., Z. Chen, Y. Zhao, H. Zhang & Y. Feng (2011). Performance and microbial characteristics of bioaugmentation systems for polyacrylamide degradation. *J. Poym Environ* 19 (2011) 125 – 132.



Wageningen UR Livestock Research

Edelhertweg 15, 8219 PH Lelystad T 0320 238238 F 0320 238050

E info.livestockresearch@wur.nl | www.livestockresearch.wur.nl